

## UTILIZAÇÃO DO PROCESSO FOTO-FENTON INDUZIDO COM O LIGANTE ORGÂNICO FERIOXALATO PARA O TRATAMENTO DE LIXIVIADOS DE ATERROS SANITÁRIOS

Jandira Leichtweis (\*), Édina Jaíne Fernandes 2, Luana Braun 3, Luana Damke 4, Diego Ricieri Manenti 5

\* Universidade Federal da Fronteira Sul - jandytweis@hotmail.com

### RESUMO

Atualmente o lixiviado é um dos grandes problemas encontrados nos aterros sanitários por ser um grande poluidor dos solos e das águas. Como alternativa de tratamento desses resíduos líquidos, surgem os Processos de Oxidação Avançada (POA), bem como a reação Foto-Fenton (FF). Entretanto, estudos realizados recentemente, relatam uma redução de eficiência da reação FF no tratamento de efluentes que possuem uma alta composição orgânica e sólidos suspensos, que pode estar associada a não dissolução e precipitação do íon ferro, devido à sua complexação com os poluentes presentes nos efluentes. Dessa forma, faz-se necessário estudar a indução da reação utilizando um ligante orgânico, tal como o ácido oxálico (ferrioxalato). Esse complexo é mais estável, forte e fotossensível que os formados com os poluentes. Portanto, visou-se o estudo da indução do processo FF utilizando o ligante orgânico ferrioxalato no tratamento do lixiviado. Os principais parâmetros operacionais da reação tais como o pH da solução (2.2, 3, 5, 7, 7.8), as concentrações dos reagentes íon de ferro (48, 60, 90, 120 e 132 mg Fe L<sup>-1</sup>) e ácido oxálico, consumo de Peróxido de Hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e quantidade de energia UV requerida foram avaliadas utilizando um fotorreator de escala laboratorial operando em sistema batelada, exposto em irradiação UV Vis artificial. As reações testadas exceto a com pH da solução 5 demonstraram eficiência na remoção da absorvância a 254 nm e descoloração. Porém, as reações utilizando pH da solução 2.2 e 2.8 foram limitadas devido à alguns inconvenientes tais como: precipitação e/ou volatilização dos ácidos húmicos na etapa de acidificação e a formação de complexos de ferro com poluentes orgânicos presentes no lixiviado. Com isto, verifica-se que estes resultados não foram referentes à foto-oxidação, e sim à fase inicial de acidificação seguida por uma simples transferência de fases. Os melhores resultados foram obtidos utilizando o pH da solução 7.8 e 90 mg Fe L<sup>-1</sup>. Nestas condições, foram obtidos cerca de 40% e 20% de descoloração e redução dos compostos aromáticos, respectivamente, consumindo aproximadamente 220 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**PALAVRAS-CHAVE:** Ferrioxalato, Lixiviado, POA, Foto-Fenton.

### INTRODUÇÃO

Devido ao aumento da população nas últimas décadas, juntamente com o crescimento do desenvolvimento das atividades humanas, os problemas ambientais vem se tornando cada vez mais perceptíveis. Como consequência do crescimento populacional, houve um significativo aumento no consumo de produtos, gerando assim, um maior volume de Resíduos Sólidos (RS). A grande quantidade e variabilidade da composição destes resíduos dependem do modo de vida da população, condições socioeconômicas e a facilidade de acesso aos bens de consumo.

No Brasil, a maioria dos RS é disposta em aterros sanitários. Contudo, a decomposição química, física e biológica da matéria orgânica presente nesses resíduos gera um líquido denominado chorume ou lixiviado. Este líquido apresenta uma grande potencial poluidor, caracterizado por altos valores de cor, turbidez, Sólidos Suspensos Totais, Dissolvidos e Voláteis (SST, SSD E SSV), Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO<sub>5</sub>), Carbono Orgânico Total (COT), nitrogênio orgânico, nitrato e nitrito, compostos fenólicos e aromáticos e fosfatos, necessitando assim, ser tratado antes de ser descartado no meio ambiente.

A variabilidade e complexidade química do lixiviado tornam o seu tratamento por técnicas convencionais mais difícil. Desta forma, é necessário desenvolver tecnologias alternativas e sistemas eficientes para o tratamento baseados em processos como: processos biológicos, tratamentos físico-químicos e filtração por membranas ou a combinação entre estes, com a finalidade de degradar os poluentes e seus diversos produtos intermediários. Os métodos de oxidação biológica são as técnicas mais comuns utilizadas para o tratamento do chorume, entretanto, elas são ineficazes na degradação dos poluentes recalcitrantes presentes no mesmo, o que constitui uma fração significativa do teor de matéria orgânica, e muitas vezes o efluente não se enquadra nos padrões estabelecidos pela legislação (Trebouet *et al.*, 2001; Metcalf e Eddy, 2003).

Diante deste cenário, surgem os Processos Oxidativos Avançados (POA) como uma técnica alternativa para o tratamento destes lixiviados, sendo considerados eficientes na oxidação de poluentes orgânicos com características recalcitrantes. Através de uma série de reações químicas, os POA's possuem a capacidade de gerar espécies reativas de oxigênio, principalmente Radicais Hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ). Este que é um poderoso agente oxidante, não seletivo, capaz de degradar a maioria dos compostos orgânicos para formas mais simples, e por vezes, até ocorre a mineralização destes para  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  e íons inorgânicos (Malato *et al.*, 2002; Metcalf e Eddy, 2003).

Entre os POA's, destaca-se o processo Foto-Fenton, que se baseia na combinação de um agente oxidante e um catalizador, tais como o Peróxido de Hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e um sal ferroso, combinados com a radiação ultravioleta (UV). Contudo, quando aplicado a efluentes com elevada carga de orgânicos suspensos, pode ocorrer a redução da eficiência e da taxa da reação em virtude da formação de complexos entre íons de ferro com os poluentes orgânicos e íons de ferro inorgânico e pela precipitação do íon de ferro com fosfatos. Desta forma, uma alternativa para aumentar a eficiência do processo Foto-Fenton, seria a utilização de um ligante orgânico. Diferentes tipos de ligantes orgânicos vêm sendo estudados tais como os ácidos oxálico, cítrico, EDDS (Etileno Diamina-N, N-Disuccínio), EDTA (Etileno Diamina Tetra-Acético) e outros (Monteagudo *et al.*, 2010).

De forma geral, os ligantes absorvem uma fração maior da radiação solar proporcionando um maior rendimento quântico de fotoredução, são também, mais solúveis, o que permite a dissolução do íon ferro com pH elevado, que faz com que a reação não precise ser acidificada e por fim, proporcionam uma via mais rápida para a regeneração do  $\text{Fe}^{3+}$  depois do primeiro ciclo de oxidação do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o que faz com que ocorra maior eficiência na geração de radicais hidroxila e agiliza assim, a eficiência do processo. O uso de complexos orgânicos de ferro aumenta a concentração de matéria orgânica no sistema, contudo, estudos mostram que o aumento da carga orgânica no sistema não é um problema, pois em geral, os ligantes são totalmente oxidados durante o processo (Nogueira *et al.*, 2007; Manenti *et al.*, 2015).

Sendo assim, o principal objetivo deste trabalho foi aplicar e avaliar a eficiência da indução do processo Foto-Fenton utilizando o ligante orgânico ferrioxalato no tratamento de lixiviados de aterro sanitário. Com o auxílio de um fotorreator de escala laboratorial operando em sistema batelada, exposto a irradiação UV Vis artificial, foi possível analisar os principais parâmetros operacionais da reação tais como pH da solução (2,2, 3, 5, 7, 7,8), as concentrações dos reagentes íon de ferro (48, 60, 90, 120 e 132  $\text{mg Fe L}^{-1}$ ) e ácido oxálico, consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e quantidade de energia UV requerida

## OBJETIVO

Objetivou-se estudar a indução do processo FF utilizando o ligante orgânico ferrioxalato no tratamento de lixiviado, avaliando as influências das principais variáveis operacionais, como: concentrações de Fe(III) e ácido oxálico, pH e temperaturas da solução, intensidade de energia UV-Vis e consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## METODOLOGIA

Para a realização dos experimentos utilizou-se um fotorreator de escala laboratorial, desenvolvido com base em um protótipo comercial (ATLAS, modelo SUNTEST XLS+), denominado SUNTEST, descrito por Soares *et al.*, (2014) e Manenti *et al.*, (2015), e desenvolvido por Klein (2015). O fotorreator encontra-se instalado no Laboratório de Efluentes da Universidade Federal da Fronteira Sul/Campus de Cerro Largo-RS.

Para o estudo das reações Foto-Fenton utilizando o sistema de escala laboratorial, acoplou-se um recipiente de vidro por tubos ao fotorreator cilíndrico, que, por sua vez, posicionou-se no centro focal de um Coletor Parabólico Concentrador (CPC), e preenchido com 1L de lixiviado concentrado (coletou-se uma alíquota). Após, ligou-se uma bomba peristáltica mantendo uma taxa de fluxo de  $0,63 \text{ L min}^{-1}$  dentro do sistema fechado. Ligou-se três lâmpadas proporcionando uma radiação de 1500 W, o que corresponde a uma irradiação de luz UV-Vis de cerca de  $9 \text{ WUV m}^{-2}$ , medidos pelo sensor UV no centro do fotorreator.

Após um curto período de transferência de energia UV e conseqüentemente calor, aguardou-se que a temperatura da solução fosse estabilizada (de  $\approx 20\text{-}43^\circ\text{C}$ ). O complexo é gerado diretamente na solução (*in situ*) a ser tratada, desse modo, ajustou-se o pH da solução para os valores requeridos (2,2, 3, 5, 7 ou 7,8) e coletou-se uma nova alíquota. Antes de iniciar as reações, adicionou-se o ácido oxálico e os íons catalíticos de ferro ao efluente em concentrações pré-estabelecidas 1:3 M (Monteagudo *et al.*, 2012) e recolheu-se uma

alíquota após cada etapa ( $\approx 5$  min.), para avaliar a homogeneização e a concentração de ferro dissolvido definitivo (48, 60, 90, 120 ou 132 mg Fe L<sup>-1</sup>), descontando a concentração de íon ferro existente no lixiviado.

Finalmente, cada execução de reação iniciou-se quando adicionou-se a primeira dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (500 mg L<sup>-1</sup>) ao efluente. Periodicamente, recolheu-se alíquotas de amostras tratadas para monitorar a quantidade de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> residual. Quando determinado um valor residual com concentração abaixo de 100 mg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> L<sup>-1</sup>, realizou-se uma reposição para até o valor inicial. A fim de determinar o desempenho ótimo do tratamento utilizando um reator de escala laboratorial, a descoloração e a redução dos compostos aromáticos (254 nm) foram escolhidas como variáveis respostas.

A determinação da concentração de peróxido de hidrogênio realizou-se por espectrofotometria a 450 nm utilizando o método metavanadato de amônio (Nogueira; Oliveira; Parterlini, 2005). A concentração do íon ferro determinou-se através do método colorimétrico com 1:10 Fenantrolina que é detectado através da medição da absorvância a 510 nm. A cor determinou-se utilizando o método descrito no Standard Methods (APHA, 2005) e expresso em unidades de cor (Pt-Co). Para medição da cor adotou-se uma diluição de 1:50. Avaliou-se a absorvância nos comprimentos de onda relativa aos compostos aromáticos simples (254 nm) utilizando um espectrofotômetro UV-Vis (Thermo-Scientific, Evolution 201). Aferiu-se o pH e a temperatura das soluções utilizando um pHmetro/temperatura (HANNA, HI 3221). Centrifugaram-se todas as amostras a 3000 rpm durante 3 minutos (CELM, LS-3 Plus).

Diante das respostas obtidas em testes preliminares, determinou-se as variáveis operacionais a serem estudadas, sendo elas: concentrações do pH da solução e Fe<sup>2+</sup>, nomeadas j<sub>1</sub> e j<sub>2</sub>, respectivamente. Com o intuito de estudar a influência dos Parâmetros Operacionais do Reator (POR) do processo Foto-Fenton induzido na eficiência de redução da cor e de absorvância 254 nm do efluente, os experimentos foram delineados segundo um Planejamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2<sup>2</sup> contendo triplicatas no ponto central e quatro experimentos axiais, totalizando 11 experimentos, realizados de forma aleatória. As Tabelas 1 e 2 mostram o delineamento adotado.

**Tabela 1. Níveis dos POR estudados. Fonte: Autor do Trabalho**

POR	Variáveis	Níveis				
		$-\sqrt{2}$	-1	0	1	$\sqrt{2}$
pH inicial	j <sub>1</sub>	2,2	3	5	7	7,8
Fe <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	j <sub>2</sub>	48	60	90	120	132

**Tabela 2. Planejamento Composto Central Rotacional (DCCR) 2<sup>2</sup> com triplicatas no ponto central e quatro experimentos axiais. Fonte: Autor do Trabalho.**

Experimento	Coeficientes	
	j <sub>1</sub>	j <sub>2</sub>
1	-1	1
2	-1	-1
3	1	-1
4	1	1
5	0	0
6	0	0
7	0	0
8	$\sqrt{2}$	0
9	$-\sqrt{2}$	0
10	0	$-\sqrt{2}$
11	0	$\sqrt{2}$

## CARACTERIZAÇÃO DO LIXIVIADO CONCENTRADO

O lixívia utilizado para a realização dos experimentos foi coletado em uma Central Regional de Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos, localizada no noroeste do estado do Rio Grande do Sul, Brasil. Esta Central de Tratamento consiste na recepção e disposição dos resíduos sólidos urbanos, previamente triados, de diversos municípios circunvizinhos, sendo destinado para as células de disposição apenas o material orgânico. O chorume, proveniente do processo de decomposição do material orgânico, é percolado e lixiviado até os drenos que o conduzem para um sistema de tratamento de efluentes baseado na osmose reversa.

O processo de osmose reversa mostra-se eficiente, possibilitando a obtenção de um permeado (água tratada) de elevada qualidade e de possível atendimento a todas as legislações específicas. Porém, um inconveniente subproduto originário do tratamento continua disponível, o lixiviado concentrado. Se por um lado tem-se uma parcela de água tratada em condições adequadas, por outro, um enorme volume deste chorume concentrado é acumulado e armazenado em tanques de estocagem, que embora impermeabilizados, continuam apresentando riscos ao meio ambiente. Sendo assim, baseado na necessidade de tratamento e destinação deste volume de resíduo líquido concentrado, o objeto de estudo deste trabalho foi o lixiviado pré-tratado (concentrado pós-osmose reversa). As amostras foram coletadas e preservadas de acordo com o Standard Methods (APHA, 2005).

A Tabela 3 apresenta as principais características do lixiviado pré-tratado por osmose reversa, efluente este oriundo da decomposição dos compostos orgânicos característicos dos resíduos sólidos, resultando em uma elevada carga orgânica expressa pelos altos valores de COD, DQO, DBO<sub>5</sub> e nitrogênio. Bem como altos valores de absorvância nos  $\lambda_{\text{máx}}$  relativos aos compostos aromáticos simples e conjugados, os quais também são confirmados pelas altas concentrações de polifenóis (anéis aromáticos ligados a grupos hidroxila).

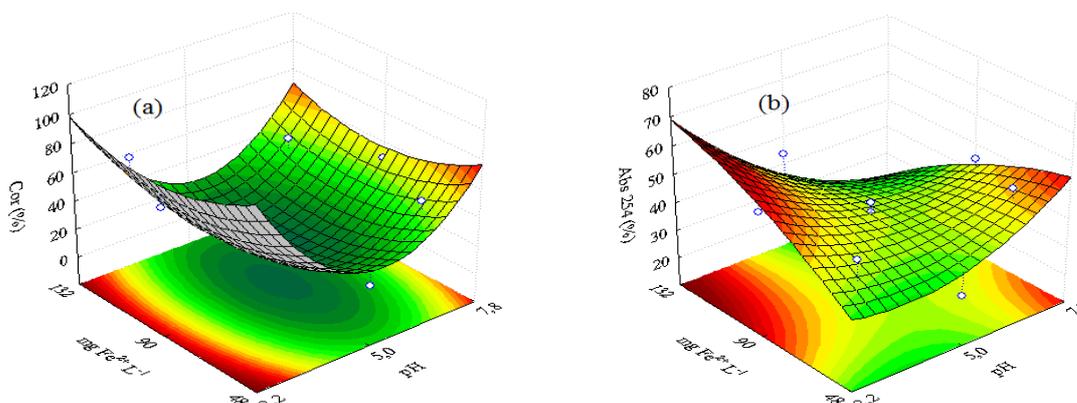
**Tabela 3. Caracterização do lixiviado pré-tratado pela osmose reversa.**  
Fonte: Autor do Trabalho

Parâmetros	Unidades	Valor
pH da solução	8	Escala Sörensen
Temperatura	18,4	°C
Condutividade	22,0	$\mu\text{S cm}^{-1}$
Cor (dil. 1:50)	301	$\text{mg Pt-Co L}^{-1}$
Turbidez	92	NTU
Polifenóis totais	273	$\text{mg ácido cafeico L}^{-1}$
Sólidos Totais (ST)	7,5	$\text{g L}^{-1}$
Sólidos Suspensos (SS)	619	$\text{mg L}^{-1}$
Sólidos Voláteis (SV)	471	$\text{mg L}^{-1}$
Sólidos Fixos (SF)	273	$\text{mg L}^{-1}$
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	3450	$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$
Demanda Biológica de Oxigênio (DBO <sub>5</sub> )	850	$\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$
DBO <sub>5</sub> /DQO	0,25	-
Carbono Total Dissolvido (CTD)	1409	$\text{mg C L}^{-1}$
Carbono Inorgânico Dissolvido (CID)	189	$\text{mg C L}^{-1}$
Carbono Orgânico Dissolvido (COD)	1220	$\text{mg C L}^{-1}$
Nitrogênio Total Dissolvido (NTD)	739	$\text{mg N L}^{-1}$
Ferro total dissolvido (FTD)	15	$\text{mg Fe L}^{-1}$
Absorvância em 228 nm	0,795	-
Absorvância em 254 nm	1,470	-
Absorvância em 284 nm	1,465	-
Absorvância em 310 nm	4,289	-

A razão DBO<sub>5</sub>/DQO expressa uma boa parcela de material biodegradável. Já o nitrogênio total pode ser oriundo dos subprodutos da decomposição que absorvem parte da radiação conferindo uma elevada coloração. Bem como, a presença elevada de sólidos atenua a capacidade de transferência de intensidade de luz conferindo uma elevada turbidez. Além disto, o pH levemente alcalino e alta condutividade podem expressar a presença de frações de poluentes inorgânicos, tal como o íon ferro, o qual pode ser utilizado como reagente Fenton.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para a reação foto-Fenton induzido com ferrioxalato, analisou-se a influência de diferentes faixas de pH (2.2, 5.0 e 7.8) e concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  (48, 90 e 132) afim de verificar a eficiência e a que fatores estes resultados estão relacionados. Para a melhor visualização das respostas da análise estatística, foram construídos gráficos 3-D a partir do modelo estatístico, utilizando o software Statistica® para a redução da cor e da Absorvância 254, conforme apresentado na Figura 1.



**Figura 1: Superfícies de resposta dos resultados experimentais obtidos no planejamento experimental: (a) Redução da cor em função do pH e do  $\text{Fe}^{2+}$ . (b) Redução da absorvância 254 em função do pH e do  $\text{Fe}^{2+}$ . Fonte: Autor do Trabalho.**

Analisando a superfície de resposta apresentada na Figura 1 (a), é possível visualizar que as melhores condições experimentais na redução da cor são obtidas em qualquer concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  e para o pH nos extremos, ou seja, em 2.2 ou 7.8. Entretanto, na Figura 1 (b) nota-se que para a redução dos aromáticos, tem-se uma maior eficiência em pH 2.2 e concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  entre 90 e 132 e ainda, em pH 7.8 com concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  em 48. Desta forma, a descoloração do lixiviado depende diretamente das quantidades ótimas dos reagentes pH e  $\text{Fe}^{2+}$ .

Contudo, as Figuras 2 e 3 obtidas a partir do software OriginPro 8 ajudam-nos a entender melhor o que acontece nessas faixas de pH e concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$ , representando os perfis de remoção da cor e absorvância em 254 nm, a concentração de ferro dissolvido e  $\text{H}_2\text{O}_2$  consumido em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de lixiviado tratado pela reação  $\text{Fe(III)+Ferrioxalato/H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ .

Podemos notar na Figura 2, que a eficiência da remoção da cor e da absorvância 254 em pH 2.2 ocorre logo na primeira etapa, que é a acidificação, onde observou-se maior formação de espuma e lodo que pode estar associada a precipitação de compostos úmicos. Percebe-se ainda, que mesmo havendo em torno de 90 mg  $\text{Fe L}^{-1}$ , para essa faixa de pH não houve consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , o que demonstra que não houve eficiência na remoção das variáveis resposta. Para a reação com pH 5, identificou-se uma baixa remoção da cor e da absorvância 254, o que indica que a reação não foi eficiente. Enquanto que para o pH 7.8, podemos observar uma diminuição de aproximadamente 40% da cor e 20% da absorvância 254, o que demonstra uma melhor eficiência que os demais pH's, além do maior consumo de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , cerca de 220 Mm, necessário para a produção do  $\bullet\text{OH}$ .

Podemos ver ainda (de acordo com a figura 2), que no pH 5.0 e 7.8 temos a mesma concentração de Fe, porém um foi eficiente e outro não, sendo assim, segundo Souza, B. M., *et al.*, (2014), isso está relacionada com as espécies dominantes na solução o que demonstra-nos que em pH 7.8 temos maior concentração de  $[\text{Fe(OH)}]^{2+}$  que são as espécies mais foto ativas.

Desta forma, o pH mais ácido, 2.2, continua a precipitar o íon ferro presente na solução ocasionando uma diminuição dos parâmetros cor e aromáticos, devido a apenas uma troca de fase e não destruição dos compostos presentes. Cabe salientar, que pH's mais próximos da neutralidade reduzem os custos operacionais, uma vez que não é necessário a utilização de grandes quantidades de reagentes para a acidificação da solução e posterior neutralização. Além disso, segundo Kiwi *et al.*, (2000) uma grande quantidade utilizada destes, pode acarretar em um aumento nos teores de sais, tais como  $\text{Na}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , entre outros. Esses sais podem trazer efeitos negativos para a reação através da formação de complexos com o ferro, levando a formação de radicais

menos reativos e possível formação de intermediários orgânicos cancerígenos. Dessa maneira, pH's da solução mais elevados tornam-se mais atraentes devido, principalmente, aos menores custos envolvidos com reagentes, e melhor qualidade do tratado.

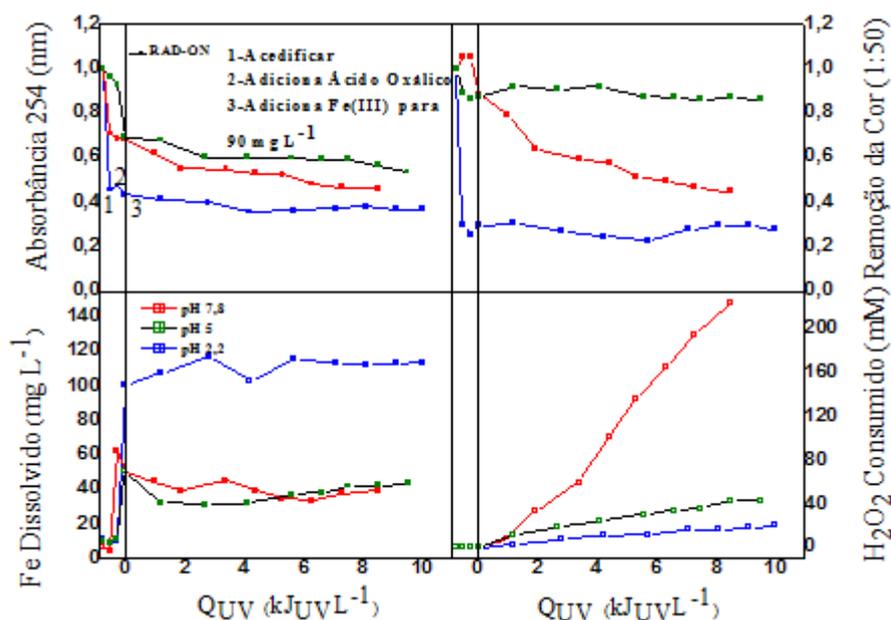


Figura 2: Perfis de remoção da cor e absorvância a 254 nm (símbolos fechados), concentração de ferro dissolvido (símbolos semi-abertos), e  $H_2O_2$  consumido (símbolos abertos) em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de lixiviado tratado pela reação ferrioxalato. Condições operacionais:  $90 \text{ mg Fe L}^{-1}$ , pH 2,2, 5,0 e 7,8 e  $15-45 \text{ }^\circ\text{C}$ . Fonte: Autor do Trabalho.

Entretanto, com o objetivo de verificar a influencia da concentração de íon ferro nas reações ferrioxalato quanto a descoloração e redução dos compostos aromáticos, foram realizados experimentos variando diferentes concentrações de ferro (48, 90 e 132) e fixando o pH 5, como podemos observar na Figura 3.

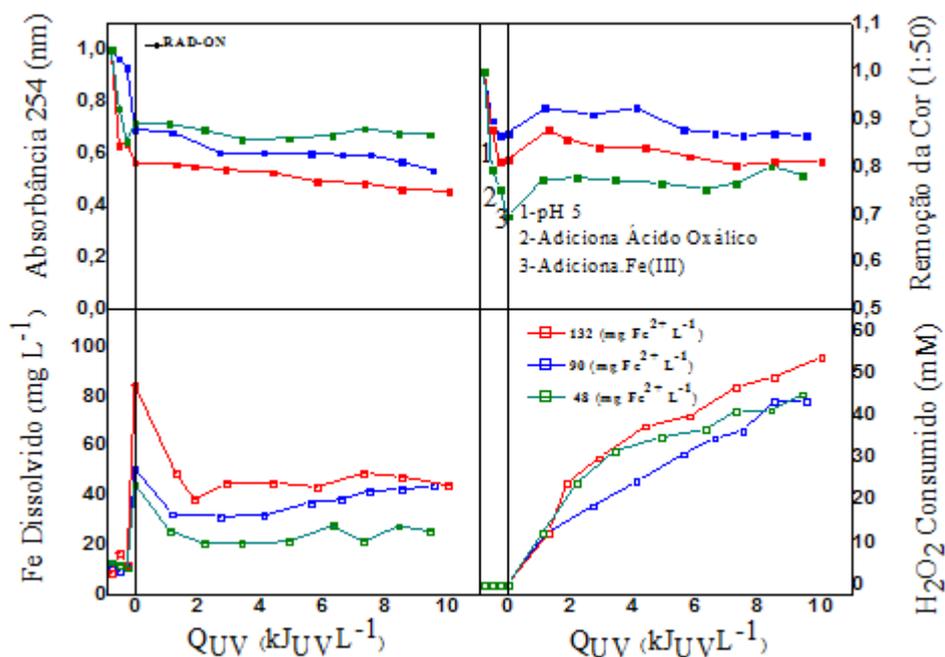


Figura 3: Perfis de remoção da cor e absorvância a 254 nm (símbolos fechados), concentração de ferro dissolvido (símbolos semi-abertos), e  $H_2O_2$  consumido (símbolos abertos) em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de lixiviado tratado pela reação ferrioxalato. Condições operacionais: 48, 90 e  $132 \text{ mg Fe L}^{-1}$ , pH 5,0 e  $15-45 \text{ }^\circ\text{C}$ . Fonte: Autor do Trabalho.

Como podemos notar na Figura 3, a concentração do íon ferro não influenciou na remoção da cor e da absorvância 254, sendo que houve consumo de  $H_2O_2$ , contudo mesmo variando o ferro, nada aconteceu com as variáveis respostas absorvância 254 e cor em pH fixo em 5.

A fim de comparar a reação Foto-Fenton convencional com o induzido, foi realizado um experimento sem a adição do ligante ferrioxalato, como podemos observar na Figura 4, em que a reação convencional foi realizada a pH 2.8 e concentração de ferro de  $90\text{ mg L}^{-1}$ . Conforme Figura 4, podemos observar que na reação Foto-Fenton convencional ocorre uma elevada redução dos poluentes no momento de acidificação das amostras (pH 2.8), o que pode estar associado a precipitação de frações dos ácidos húmicos ocorrendo a separação destes ácidos da fase líquida (Silva *et al.*, 2015). Percebe-se ainda, que uma alta quantidade do íon ferro precipita na forma de hidróxidos férricos complexados com os compostos orgânicos, que por sua vez, foi confirmada pela visualização de flocos suspensos, aumentando a redução dos mesmos por uma simples transferência de fase e não oxidação (Manenti *et al.*, 2014).

Podemos observar ainda, na Figura 4, que a redução da cor para o pH 2.8, reação Foto-Fenton convencional, após a etapa de acidificação, quase não ocorreu. Pode-se notar também, que a redução da absorvância 254 foi de aproximadamente 25%. O que nos indica, que trabalhando com a reação Foto-Fenton induzida com ferrioxalato a pH 7.8, nos proporciona uma maior diminuição da cor (40%) e uma diminuição da absorvância próxima (20%) ao do Foto-Fenton convencional. Sabemos ainda, que trabalhar com faixas de pH próximas a neutralidade são as mais indicadas.

Os principais fatores que neste caso podem estar influenciando na eficiência da reação Foto-Fenton convencional são: (i) a formação de complexos de ferro com baixa solubilidade, que levam a precipitação do ferro que não pode ser associado a mineralização; (ii) baixa fotoatividade do ferro com o poluente orgânico; e (iii) redução no número de fótons que podem ser absorvidos pelos complexos de ferro, sendo necessários concentrações mais elevadas de ferro (Soares *et al.*, 2014; Manenti *et al.*, 2014).

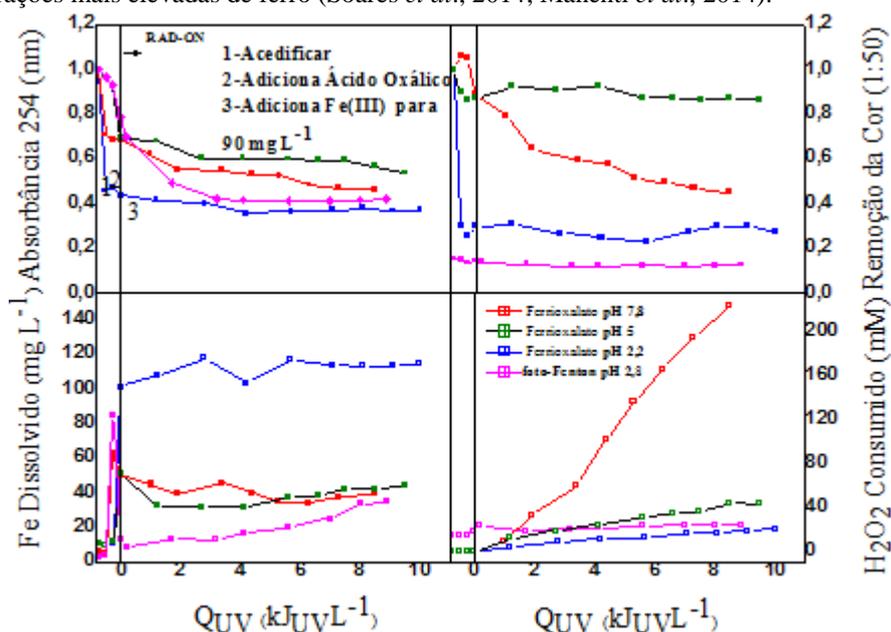


Figura 4: Perfis de remoção da cor e absorvância a 254 nm (símbolos fechados), concentração de ferro dissolvido (símbolos semi-abertos), e  $H_2O_2$  consumido (símbolos abertos) em função da quantidade de energia UV acumulada por litro de lixiviado tratado pelas reações foto-Fenton convencional e induzido.

Condições operacionais:  $90\text{ mg Fe L}^{-1}$ , pH 2.2, 2.8, 5.0 e 7.8 e 15-45 °C. Fonte: Autor do Trabalho.

## CONCLUSÕES

A etapa de acidificação resultou em um abatimento dos parâmetros analisados, relacionado à volatilização e/ou precipitação de ácidos húmicos, que puderam ser visualizados pela formação de grande quantidade de espuma e precipitados, estas podem se dissolver novamente na solução e não acabar com o problema. Sendo assim, o uso da reação ferrioxalato com pH da solução próximo a neutralidade onde a etapa de acidificação não foi

necessária, possibilitou uma melhor cinética da reação com a oxidação dos poluentes. Portanto, utilizando condições operacionais ideais com o fotorreator operando em pH da solução 7,8, 90 mg Fe L<sup>-1</sup>, consumindo cerca de 220 mM de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foram obtidos uma redução de 40% da cor e 20 % dos compostos aromáticos. Tendo em vista que a utilização de um pH próximo da neutralidade reduz os custos da reação não necessitando adicionar ácidos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. American Public Health Association (APHA); AWWA (American Water Works Association); WEF (Water Environment Federation). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21<sup>a</sup> Ed. Washington – DC: APHA, 2005.
2. Kiwi, J.; Lopez, A.; Nadochenko, V. Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl<sup>-</sup>). **Environmental Science & Technology**, v. 34, n. 11, p. 2162-2168, 2000.
3. Klein, B. **Desenvolvimento de um módulo experimental para aplicações de técnicas fotocatalíticas no tratamento de águas residuárias**. 2015. 92p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Ambiental)- Universidade Federal da Fronteira Sul, Cerro Largo, 2015.
4. Malato, S.; Blanco, J.; Fernandez-Alba, A. R.; Agüera, A. “Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: acrinathrin”. **Chemosphere**, v.47, p. 235, 2002.
5. Manenti, D. R.; Módenes, A. N.; Soares, P. A.; Espinoza-Quinoñes, F. R.; Boaventura R. A.R.; Bergamasco, R.; Vilar, V. J. P. Assessment of a multistage system based on electrocoagulation, solar photo-Fenton and biological oxidation processes for real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 252, p.120–130, 2014.
6. Manenti, D. R.; Soares, P. A.; Módenes, A. N.; Espinoza-Quinoñes, F. R.; Boaventura, R. A. R.; Bergamasco R.; Vilar, V. J. P. Insights into solar photo-Fenton process using iron(III)-organic ligand complexes applied to real textile wastewater treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 266, p. 203-212, 2015.
7. Metcalf e Eddy. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4. ed. Boston: McGraw-Hill, 2003.
8. Monteagudo, J M.; Duran, A.; Aguirre, M.; Martin, I. S.; Photodegradation of Reactive Blue 4 solutions under ferrioxalate-assisted UV/solar photo-Fenton system with continuous addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and air injection. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, p. 702–709, 2010.
9. Monteagudo, J. M.; Durán, A.; Corral, J. M.; Carnicer, A.; Frades, J. M.; Alonso, M. A. Ferrioxalate-induced solar photo-Fenton system for the treatment of winery wastewaters. **Chemical Engineering Journal**, v. 181-182, p. 281-288, 2012.
10. Nogueira, R. F. P.; Oliveira, M. C.; Parterlini, W. C. Simple and fast spectrophotometric determination of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in photo-Fenton reactions using metavanadate. **Talanta**, v. 66, p.86-91, 2005.
11. Nogueira, R. F. P.; Trovó, A. G.; Silva, M. R. A.; Villa, R. D. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos Fenton e foto-Fenton. **Química Nova**, v. 30, n° 2, p. 400-408, 2007.
12. Silva, T. F. C. V.; Ferreira, R.; Soares, P. A.; Manenti, D. R.; Fonseca, A.; Saraiva, I.; Boaventura, R. A. R.; Vilar, V. J. P. Insights into solar photo-Fenton reaction parameters in the oxidation of a sanitary landfill leachate at lab-scale. **Journal of Environmental Management**, v. 164, p. 32-40, 2015.
13. Soares, P. A.; Silva, T. F. C. V.; Manenti, D. R.; Souza, S. M. A. G. U.; Boaventura, R. A. R.; Vilar, V. J. P. Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, p. 932–945, 2014.
14. Souza, B.M.; Dezotti, M. W. C.; Boaventura, R. A. R.; Vilar, V. J. P. Intensification of a solar photo-Fenton reaction at near neutral pH with ferrioxalate complexes: A case study on diclofenac removal from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, p. 453, 2014.
15. Trebouet, D.; Schlumpf, J.P.; Jaouen, P.; Quemeneur, F. Stabilized landfill leachate treatment by combined physico/chemical/nanofiltration process. **Water Research**, v. 35, p. 2935-2942, 2001.